

Plantes de Nouvelle-Caledonie, 137. Iridoïdes de *Coelospermum billardieri*

Rabah Benkrief, Alexios-Leandros Skaltsounis,
François Tillequin, Michel Koch, and Jacques Preset

J. Nat. Prod., **1991**, 54 (2), 532-541 • DOI:
10.1021/np50074a028 • Publication Date (Web): 01 July 2004

Downloaded from <http://pubs.acs.org> on April 3, 2009

More About This Article

The permalink <http://dx.doi.org/10.1021/np50074a028> provides access to:

- Links to articles and content related to this article
- Copyright permission to reproduce figures and/or text from this article



ACS Publications
High quality. High impact.

Journal of Natural Products is published by the American
Chemical Society, 1155 Sixteenth Street N.W., Washington,
DC 20036

PLANTES DE NOUVELLE-CALEDONIE, 137.¹ IRIDOÏDES DE
*COELOSPERMUM BILLARDIERI*RABAH BENKRIEF,² ALEXIOS-LEANDROS SKALTSOUNIS, FRANÇOIS TILLEQUIN, MICHEL KOCH,**Département de Pharmacognosie de l'Université René Descartes, URA au CNRS no. 1310,
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 Avenue de l'Observatoire,
F-75006 Paris, France*

et JACQUES PUSSET

Laboratoire des Plantes Médicinales du CNRS, Montravel, Nouméa, Nouvelle-Calédonie

ABSTRACT.—Five novel iridoids, (*E*)-10-(4-hydroxycinnamoyloxy)loganin [**4**], (*E*)-10-(3,4-dihydroxycinnamoyloxy)loganin [**6**], (*E*)-10-(4-hydroxycinnamoyloxy)loganigenin [**8**], (*E*)-10-(3,4-dihydroxycinnamoyloxy)loganigenin [**9**], and 10-hydroxyloganin-10-*O*- β -D-glucoside [**14**] have been isolated from the aerial parts of *Coelospermum billardieri*, together with eight known compounds. The structures of the new iridoids have been deduced from their spectral data and confirmed by chemical correlations. Amination of **8** led to the major monoterpene alkaloid previously isolated from the plant, (*E*)-10-(4-hydroxycinnamoyloxy)cantleyine [**1**], providing evidence for the absolute configuration of the latter compound.

Le genre *Coelospermum* Blume comprend une douzaine d'espèces de Rubiacées buissonnantes, lianescentes, ou arborescentes, originaires de l'Archipel malais, de Nouvelle Guinée, d'Australie et des îles de l'Océan Pacifique (1). Il est généralement classé dans la sous-famille des Rubioïdées, tribu des Morindées (1,2). Très proche du genre *Morinda* L., il s'en distingue par ses fleurs pédicellées (1,3).

Coelospermum billardieri Däniker [= *Coelospermum corymbosum* (Labill.) Baillon, non Blume ex DC. = *Stylocorne corymbosa* Labill. = *Olostyla corymbosa* DC.] est une liane à feuilles opposées et à fleurs blanches en grappe. Endémique de Nouvelle-Calédonie, on la rencontre du niveau de la mer à 1000 m d'altitude, le plus souvent en zone forestière (4,5).

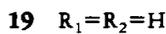
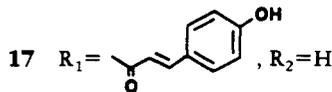
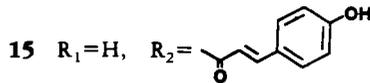
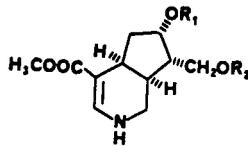
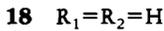
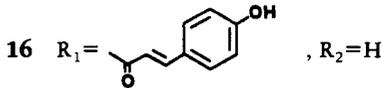
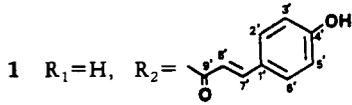
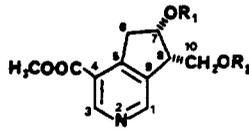
Le seul travail chimique antérieur réalisé sur le genre *Coelospermum* concerne les alcaloïdes de *C. billardieri* (6). Six alcaloïdes monoterpéniques ont été isolés de cette espèce après extraction ammoniacale classique: la cantleyine, la coelobillardièreine, la coelosperminone, la 8,10-dehydrocoelobillardièreine, et la (*Z*)- et la (*E*)-10-(4-hydroxycinnamoyloxy)cantleyine [**1**]. Les mêmes alcaloïdes ont été obtenus avec des rendements très semblables après extraction en présence de Na₂CO₃ (6). Il semblait dès lors intéressant d'étudier la composition d'un extrait MeOH neutre des parties aériennes de ce végétal afin de déterminer si les alcaloïdes précédemment isolés étaient ou non des artéfacts produits en milieu alcalin (7) et d'étudier la nature des iridoïdes précurseurs. Ce dernier point présente de plus un intérêt chimiotaxonomique, puisque divers iridoïdes tels l'aspéruoside et le monotropéoside ont été antérieurement isolés de Morindées des genres *Damnacanthus* Gärt. et *Morinda* (8), ce dernier ayant également permis l'obtention de l'acide désacétylaspéruosidique et de l'oruwacine (8,9).

RESULTATS

Le fractionnement, par chromatographies successives, de l'extrait MeOH neutre

¹Pour Plantes de Nouvelle-Calédonie, 136, voir B. Diallo, H. Mehri, M. Plat, et T. Sevenet, Alcaloïdes de *Cryptocaria gracilis*, *Ann. Pharm. Fr.*, sous presse.

²Adresse permanente: Institut des Sciences de la Nature, Université de Annaba, B.P. 12, 23000 Annaba, Algérie.



des parties aériennes de *C. billardieri* a conduit à l'isolement de treize produits. Il s'agit d'un alcaloïde monoterpénique précédemment isolé de cette espèce, la (*E*)-10-(4-hydroxycinnamoyloxy)cantleyine [**1**] (6), d'un dérivé de série α -ionone, le vomifoliol (10–13), de deux flavonoïdes, les 3-*O*- β -D-sophorosides de kaempférol et de quercétol (14, 15), et de neuf iridoïdes. Parmi ces derniers, quatre sont des produits connus qui ont été identifiés par leurs constantes physiques, leurs caractéristiques spectrales et celles de leurs dérivés acétylés, et par comparaison avec des échantillons authentiques. Il s'agit de l'acide déacétylaspérulosidique (16, 17), du loganoside (18), du 10-hydroxyloganoside [**2**], et de la 10-hydroxyloganigénine [**3**] (19–22), isolée ici à notre connaissance pour la première fois à l'état naturel. Les cinq autres iridoïdes sont des produits nouveaux dérivant tous de la 10-hydroxyloganigénine.

Le premier d'entre-eux a été isolé sous forme d'une poudre amorphe, $[\alpha]_D^{20} - 30^\circ$ (MeOH, $c = 1$). Sa formule brute, $C_{26}H_{32}O_{13}$, a été déduite de l'analyse à haute résolution de l'ion pseudomoléculaire $[M + Na]^+$ en sm par bombardement d'atomes rapides. Le spectre uv caractérise la présence simultanée d'un chromophore iridoïde et d'un chromophore aromatique. Le spectre de rmn du 1H , très proche de celui du 10-hydroxyloganoside [**2**], s'en distingue par l'apparition de deux systèmes AB à 7,48 et 6,80 ppm (4H, $J = 8$ Hz) et à 7,63 et 6,38 ppm (2H, $J = 16$ Hz) mettant en évidence un groupe-

TABLEAU 1. Spectres de Rmn du ^{13}C des Composés 4, 6, 14, 5, 7, et 12 (125 MHz, δ ppm).

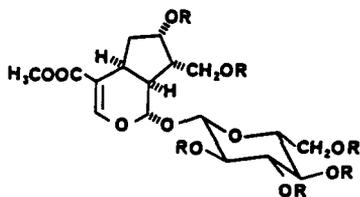
| Carbone | Composé | | | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|
| | 4 ^a | 6 ^a | 14 ^a | 5 ^b | 7 ^b | 12 ^b |
| C-1 | 97,4 | 97,4 | 97,7 | 94,9 | 94,9 | 95,0 |
| C-3 | 152,1 | 152,1 | 152,2 | 149,8 | 149,8 | 149,5 |
| C-4 | 112,9 | 112,7 | 112,9 | 112,7 | 112,7 | 112,9 |
| C-5 | 31,2 | 31,1 | 31,2 | 30,4 | 30,5 | 30,0 |
| C-6 | 41,2 | 41,1 | 41,0 | 38,7 | 38,8 | 38,5 |
| C-7 | 72,4 ^c | 72,3 ^c | 72,2 | 74,2 | 74,3 | 74,8 |
| C-8 | 42,4 | 42,2 | 41,7 | 43,0 | 43,0 | 43,7 |
| C-9 | 45,4 | 45,3 | 46,2 | 42,3 | 42,3 | 43,2 |
| C-10 | 64,5 | 64,4 | 69,3 | 62,3 | 62,4 | 68,6 |
| COMe | 170,4 | 170,2 | 170,6 | 170,6 | 170,6 | 170,3 |
| COCH ₃ | 52,6 | 52,4 | 52,5 | 51,4 | 51,4 | 51,3 |
| C-1' | | | 99,4 | | | 96,2 |
| C-1'' | 99,6 | 99,5 | 103,1 | 96,1 | 96,1 | 100,9 |
| C-2' | | | 73,3 | | | 70,6 |
| C-2'' | 73,3 ^c | 73,2 ^c | 73,8 | 70,6 | 70,6 | 70,9 |
| C-3' | | | 76,4 | | | 72,6 |
| C-3'' | 76,3 | 76,2 | 76,5 | 72,4 | 72,4 | 72,6 |
| C-4' | | | 70,2 | | | 68,0 |
| C-4'' | 70,1 | 69,9 | 70,4 | 68,1 | 68,1 | 68,4 |
| C-5' | | | 76,6 | | | 71,8 |
| C-5'' | 76,9 | 76,7 | 76,9 | 72,2 | 72,2 | 72,3 |
| C-6' | | | 61,5 | | | 61,7 |
| C-6'' | 61,2 | 61,1 | 61,3 | 61,6 | 61,6 | 61,4 |
| C-1' | 126,8 | 127,3 | | 131,3 | 133,1 | |
| C-2' | 131,2 | 114,9 | | 129,4 | 122,9 | |
| C-3' | 116,7 | 145,0 | | 122,2 | 142,5 | |
| C-4' | 159,2 | 147,9 | | 152,3 | 143,7 | |
| C-5' | 116,7 | 115,6 | | 122,2 | 124,0 | |
| C-6' | 131,2 | 123,3 | | 129,4 | 126,6 | |
| C-7' | 146,6 | 146,6 | | 144,3 | 143,5 | |
| C-8' | 115,8 | 116,7 | | 117,7 | 118,7 | |
| C-9' | 169,9 | 169,7 | | 166,5 | 166,2 | |
| OCOMe | | | | 169,1 | 166,9 | 166,9 |
| | | | | 169,5 | 169,1 | 169,1 |
| | | | | 169,4 | 169,4 | 169,4 |
| | | | | 170,2 | 170,2 | 169,5 |
| | | | | 170,3 | 170,3 | 169,5 |
| | | | | | 170,4 | 169,5 |
| | | | | | | 169,5 |
| | | | | | | 169,5 |
| | | | | | | 170,2 |
| OCOCH ₃ | | | | 20,2 | 20,3 | 20,2 |
| | | | | 20,6 | 20,6 | 20,6 |
| | | | | 20,7 | 20,7 | 20,6 |
| | | | | 20,8 | 20,7 | 20,6 |
| | | | | 21,1 | 20,8 | 20,7 |
| | | | | 21,2 | 21,0 | 20,8 |
| | | | | | 21,1 | 20,8 |
| | | | | | | 20,8 |
| | | | | | | 21,1 |

^aD₂O.^bCDCl₃, attributions effectuées par étude du spectre de corrélation 2D ^{13}C - ^1H .^cAttributions interchangeables dans une même colonne.

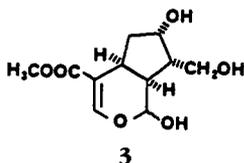
ment (*E*)-4-hydroxycinnamoyle. Les signaux des protons du méthylène en 10 (δ H-10a = 4,44 ppm; δ H-10b = 4,32 ppm) sont par ailleurs déplacés vers les champs faibles par rapport à ceux du 10-hydroxyloganoside (δ CH₂-10 = 3,82 ppm). Ce dernier point indique la présence d'une fonction ester en position 10 et conduit à attribuer à l'iridoïde nouveau une structure de (*E*)-10-(4-hydroxycinnamoxy)loganoside [4], en accord avec l'obtention d'un dérivé hexasacétylé 5 par acétylation pyridinée à froid et avec les données de rmn du ¹³C (Tableau 1). La structure est confirmée et la configuration absolue établie par corrélation chimique. La méthanolyse de 4 par le méthylate de sodium conduit au 10-hydroxyloganoside [2].

Le second iridoïde nouveau a été isolé sous forme d'une poudre amorphe, $[\alpha]^{20}_D -32^\circ$ (MeOH, $c=0,5$). Sa formule brute, C₂₆H₃₂O₁₄, a été déduite de l'analyse à haute résolution de l'ion pseudo-moléculaire en sm. L'ensemble de ses données spectrales est très proche de celui de 4. Néanmoins, le spectre de rmn du ¹H se différencie de celui de 4 par sa zone aromatique qui caractérise un groupement (*E*)-3,4-dihydroxycinnamique. Ces données conduisent à envisager une structure de (*E*)-10-(3,4-dihydroxycinnamoxy)loganoside [6] pour cet iridoïde, en accord avec la formation d'un dérivé heptacétylé 7 par acétylation pyridinée et avec les données de rmn du ¹³C (Tableau 1). La structure 6 est confirmée et la configuration absolue établie par méthanolyse, conduisant au 10-hydroxyloganoside [2].

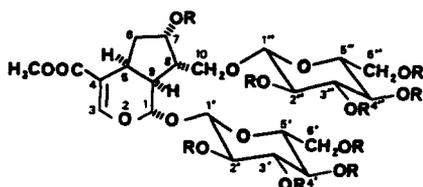
Les structures de deux autres iridoïdes nouveaux, la (*E*)-10-(4-hydroxycinnamoxy)loganigénine [8] et la (*E*)-10-(3,4-dihydroxycinnamoxy)loganigénine [9] ont été, comme celles des composés précédents, déduites de l'examen de leurs caractéristiques spectrales et de celles de leurs dérivés acétylés, 10 et 11. Les spectres de rmn du ¹H de 8 et 9 sont très proches de ceux de 4 et 6 mais ne présentent pas la série de signaux attribuable à la partie osidique de ces molécules. Les structures des composés 8 et 9 ont été confirmées et leurs configurations absolues établies par corrélation chimique.



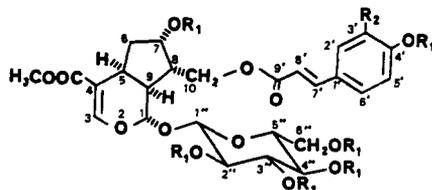
- 2 R = H
13 R = Ac



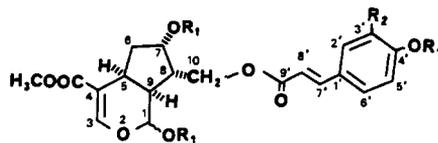
3



- 14 R = H
12 R = Ac



- 4 R₁ = R₂ = H
5 R₁ = Ac, R₂ = H
6 R₁ = H, R₂ = OH
7 R₁ = Ac, R₂ = OAc



- 8 R₁ = R₂ = H
9 R₁ = H, R₂ = OH
10 R₁ = Ac, R₂ = H
11 R₁ = Ac, R₂ = OAc

L'hydrolyse par la β -glucosidase des hétérosides **4** et **6** conduit en effet respectivement aux génines correspondantes, **8** et **9**.

Le cinquième iridoïde nouveau a été obtenu sous forme d'une poudre amorphe, $[\alpha]^{20}_D - 32^\circ$ (MeOH, $c = 1$). Son spectre de masse en désorption-ionisation chimique présente un ion pseudo-moléculaire $[M + NH_4]^+$ 586, compatible avec la formule brute $C_{26}H_{36}O_{16}$. Le spectre uv montre un seul maximum à $\lambda = 234$ nm, caractérisant le chromophore iridoïde. Le spectre de rmn du 1H montre les signaux observés sur le spectre du 10-hydroxyloganoside [**2**] auxquels viennent s'ajouter les signaux d'une seconde unité β -glucose ($\delta H-1' = 4,70$ ppm, $J = 8$ Hz et $\delta H-1'' = 4,34$ ppm, $J = 7$ Hz). En accord avec ces données, le produit fournit, par acétylation pyridinée, un dérivé non-acétylé **12**, sur le spectre de rmn du 1H duquel les signaux des H en 2, 3, et 4 de chacune des unités glucosidiques résonnent au delà de 4,90 ppm et les signaux des H-6a et H-6b de ces mêmes unités au delà de 4,05 ppm. La seconde unité glucose est donc liée à un hydroxyle de la génine. La comparaison des spectres de rmn du 1H du dérivé acétylé **12** et du 10-hydroxyloganoside acétylé [**13**] permet de déduire que cette liaison est réalisée sur l'hydroxyle en 10. En effet les signaux des H-10 de **12** apparaissent déplacés vers les hauts champs ($\delta H-10a = 3,52$ ppm et $\delta H-10b = 3,92$ ppm) par rapport à ceux de **13** ($\delta CH_2-10 = 4,05-4,15$ ppm). En accord avec cette conclusion, les signaux des C-10 de l'hétéroside naturel et de son dérivé acétylé **12** apparaissent fortement blindés, à 69,2 et 68,5 ppm respectivement, en rmn du ^{13}C (Tableau 1). L'ensemble de ces données conduit à attribuer à cet iridoïde une structure de 10-O- β -D-glucoside de 10-hydroxyloganoside [**14**]. Cette structure est confirmée et la configuration absolue établie par corrélation chimique. L'hydrolyse de **14** par la β -glucosidase conduit à la 10-hydroxyloganigénine [**3**].

L'iridoïde majoritaire de *C. billardieri* est le (*E*)-10-(4-hydroxycinnamoyloxy)loganoside [**4**]. L'alcaloïde le plus abondant obtenu après extraction alcaline (6) est la (*E*)-10-(4-hydroxycinnamoyloxy)cantleyine [**1**], qui est également le seul alcaloïde isolé de l'extrait MeOH neutre. Il paraît dès lors intéressant d'étudier la réaction d'amination de l'iridoïde **4** afin de préciser les rapports existant entre les iridoïdes et les alcaloïdes isolés et de connaître la configuration absolue de l'alcaloïde **1** qui n'avait pas été antérieurement déterminée.

Il est antérieurement décrit (23, 24) que l'amination du loganoside peut être réalisée avec un bon rendement si l'on opère en deux temps: hydrolyse par la β -glucosidase en loganigénine puis traitement de celle-ci par l'ammoniac gazeux. On obtient dans ces conditions un mélange équimoléculaire de cantleyine et de tétrahydrocantleyine formées par dismutation d'un intermédiaire dihydropyridinique instable (24).

Nous avons donc hydrolysé l'hétéroside **4** en génine **8** puis traité une solution MeOH de celle-ci par l'ammoniac gazeux puis l'acide chlorhydrique gazeux. Cette réaction a conduit à la formation de sept produits qui ont été séparés par chromatographie sur colonne de silice. Il s'agit de la (*E*)-10-(4-hydroxycinnamoyloxy)cantleyine [**1**], de la (*E*)-10-(4-hydroxycinnamoyloxy)tétrahydrocantleyine [**15**], de la (*E*)-10-hydroxy-7-O-(4-hydroxycinnamoyl)cantleyine [**16**], de la (*E*)-10-hydroxy-7-O-(4-hydroxycinnamoyl)tétrahydrocantleyine [**17**], de la 10-hydroxycantleyine [**18**], de la 10-hydroxy-tétrahydrocantleyine [**19**], et du (*E*)-4-hydroxycinnamate de méthyle.

Les deux composés **1** et **15** sont les produits attendus de la réaction. Le composé **1** obtenu est identique ($[\alpha]^{20}_D$ et caractéristiques spectrales) à l'alcaloïde naturel isolé de *C. billardieri* dont la configuration absolue se trouve ainsi déterminée. Les produits **16** et **17** résultent de la transestérification des dérivés précédents. Les dérivés **18** et **19** sont les produits de méthanolyse de la fonction ester 4-hydroxycinnamique. Les composés **15-19** sont des alcaloïdes monoterpéniques nouveaux qui n'ont pu être mis en évidence dans les extraits de *C. billardieri*.

DISCUSSION

L'étude de l'extrait MeOH de *C. billardieri* a conduit à l'isolement de cinq iridoïdes nouveaux. L'amination du (*E*)-10-(4-hydroxycinnamoyloxy)loganoside [4], iridoïde majoritaire, a conduit à la formation de la (*E*)-10-(4-hydroxycinnamoyloxy)cantleyine [1], alcaloïde pyridinique majoritaire obtenu en forte proportion après extraction alcaline (6), mais en beaucoup plus faible quantité après extraction en milieu neutre. Cette réaction d'amination a fourni simultanément des produits de transesterification et d'hydrolyse ainsi que des alcaloïdes homologues de série tetrahydropyridinique dont aucun n'a pu être mis en évidence dans le végétal. Ce dernier point laisse supposer que, chez la plante, l'intermédiaire dihydropyridinique instable subit une réaction d'oxydation plutôt qu'une réaction de dismutation. L'origine de deux autres alcaloïdes antérieurement isolés après extraction alcaline peut également être corrélée à celle d'iridoïdes précurseurs. Il est en effet clairement démontré (23,24) que la cantleyine provient de l'amination du loganoside. Il est possible d'envisager le même type de formation pour la 8,10-dehydrocoelobillardièreine qui peut provenir de l'acide desacétylaspérulosidique par amination, décarboxylation, et réarrangement fonctionnel. Par contre, la nature des iridoïdes isolés ne permet pas de rendre compte de l'origine de deux alcaloïdes obtenus en faible quantité (6): la coelobillardièreine et la coelosperminone. En effet, aucun des iridoïdes isolés ne possède simultanément un méthyle non fonctionnalisé en position 10 et un substituant oxygéné en position 6.

D'un point de vue chimiotaxonomique l'isolement de l'acide desacétylaspérulosidique semble le point le plus intéressant. En effet, ce produit et/ou ses homologues (aspéruloside, desacétylaspéruloside, et acide aspérulosidique) ont été isolés ou caractérisés chez toutes les Rubiacées de la tribu Morindées étudiées à ce jour (8).

PARTIE EXPERIMENTALE

APPAREILLAGE.—Les pouvoirs rotatoires sont déterminés avec un polarimètre électronique Perkin-Elmer 141. Les différents spectres sont enregistrés sur les appareils suivants: uv, Beckman model 34; ir, Unicam SP 3-200; sm, Nermag R 10-10C en ie ou en dic (gaz réactant NH₃) et ZAB HF en fab et fab-hr (matrice thioglycérol ou alcool nitrobenzyle); rmn du ¹H, Bruker HX 270; rmn du ¹³C, Bruker AM 500. En rmn du ¹³C, les attributions des signaux des composés 5, 7 et 12 ont été effectuées par étude des spectres de corrélation 2D ¹³C-¹H obtenus en utilisant le microprogramme standard Bruker.

MATERIEL VEGETAL.—Les parties aériennes de *C. billardieri* étudiées ont été récoltées en Juillet 1988, sur le Mont Dogny, Nouvelle-Calédonie, à une altitude de 1000 m. Des échantillons d'herbier sont déposés au Centre ORSTOM de Nouméa et au Muséum d'Histoire Naturelle de Paris sous la référence Prié-Cosson-Labarre 166.

EXTRACTION ET ISOLEMENT.—Les parties aériennes séchées et pulvérisées (2 kg) sont lixiviées par CH₂Cl₂ (5 × 3 litres) puis MeOH (9 × 3 litres). L'évaporation de MeOH fournit 390 g d'extrait sec. Le fractionnement d'une partie aliquote de cet extrait (100 g) par chromatographies successives sur colonnes de silice 60 puis de silice 60H ou de silice greffée R 18 permet d'isoler successivement la (*E*)-10-(4-hydroxycinnamoyloxy)cantleyine (10 mg), le vomifoliol (10 mg), la (*E*)-10-(4-hydroxycinnamoyloxy)loganigénine (1,5 g), la (*E*)-10-(3,4-dihydroxycinnamoyloxy)loganigénine (50 mg), la 10-hydroxyloganigénine (100 mg), le (*E*)-10-(4-hydroxycinnamoyloxy)loganoside (12 g), le (*E*)-10-(3,4-dihydroxycinnamoyloxy)loganoside (350 mg), le loganoside (200 mg), le 10-hydroxyloganoside (500 mg), le 10-*O*-β-D-glucoside de 10-hydroxyloganoside (140 mg), le 3-*O*-β-D-sophoroside de kaempférol (100 mg), l'acide desacétylaspérulosidique (55 mg), et le 3-*O*-β-D-sophoroside de quercétol (2,8 g).

DESCRIPTION DES IRIDOÏDES NOUVEAUX ET DE LEURS DERIVES.—(*E*)-10-(4-hydroxycinnamoyloxy)loganoside [4].—Non obtenu à l'état cristallisé: [α]_D²⁰ -30° (MeOH, *c* = 1); C₂₆H₃₂O₁₃ (sm-fab-hr C₂₆H₃₂O₁₃ Na, trouvé 575, 1670, calculée 575, 1740); uv λ max (MeOH) nm (log ε) 231 (4,27), 312 (4,23); ir KBr ν max cm⁻¹ 3400, 2940, 1690, 1680, 1630, 1600, 1515, 1440, 1280, 1170, 1080, 930, 840, 770; sm (dic NH₃) *m/z* (%) [M + NH₄]⁺ 570 (30), [M + H]⁺ 553 (100); rmn ¹H (270 MHz, CD₃OD, TMS) δ ppm 7,63 (1H, d, *J* = 16 Hz, H-7'), 7,48 (2H, d, *J* = 8 Hz, H-2', H-6'), 7,44 (1H, s,

H-3), 6,80 (2H, d, $J = 8$ Hz, H-3', H-5'), 6,36 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-8'), 5,23 (1H, d, $J = 5,5$ Hz, H-1), 4,65 (1H, d, $J = 7$ Hz, H-1'), 4,44 (1H, dd, $J = 18$ Hz, $J' = 10$ Hz, H-10a), 4,32 (2H, m, H-10b, H-7), 3,89 (1H, dd, $J = 11$ Hz, $J' = 1$ Hz, H-6''a), 3,71 (3H, s, COOMe), 3,67 (1H, dd, $J = 11$ Hz, $J' = 3$ Hz, H-6''b), 3,40–3,15 (5H, m, H-5, H-2'', H-3'', H-4'', H-5''), 2,35 (2H, m, H-6b, H-9), 2,17 (1H, m, H-8), 1,64 (1H, ddd, $J = 14$ Hz, $J' = 9$ Hz, $J'' = 4$ Hz, H-6a); $\text{rnm } ^{13}\text{C}$ voir Tableau 1.

Acétylation de 4.—Une solution de 50 mg de **4** dans 2 ml de pyridine anhydre est additionnée de 2 ml d'Ac₂O puis agitée pendant 48 h à 25°. L'évaporation du milieu réactionnel sous pression réduite fournit quantitativement le dérivé **5**.

(E)-Hexacétyl-10-(4-hydroxycinnamoyloxy)loganoside [**5**].— $[\alpha]^{20}\text{D} - 30^\circ$ (CHCl₃, $c = 1$); sm (dic NH₃) m/z [M + NH₄]⁺ 822; $\text{rnm } ^1\text{H}$ (270 MHz, CDCl₃, TMS) δ ppm 7,64 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-7'), 7,53 (2H, d, $J = 8$ Hz, H-2', H-6'), 7,33 (1H, s, H-3), 7,10 (2H, d, $J = 8$ Hz, H-3', H-5'), 6,35 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-8'), 5,31 (1H, td, $J = 5$ Hz, $J' = 3$ Hz, H-7), 5,26 (1H, d, $J = 3$ Hz, H-1), 5,20 (1H, t, $J = 9$ Hz, H-3''), 5,07 (1H, t, $J = 9$ Hz, H-4''), 4,98 (1H, dd, $J = 9$ Hz, $J' = 8$ Hz, H-2''), 4,83 (1H, d, $J = 8$ Hz, H-1''), 4,29 (2H, m, H-10a, H-10b), 4,26 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 4$ Hz, H-6''a), 4,08 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 2$ Hz, H-6''b), 3,73 (1H, ddd, $J = 9$ Hz, $J' = 4$ Hz, $J'' = 2$ Hz, H-5''), 3,68 (3H, s, COOMe), 3,06 (1H, td, $J = 9$ Hz, $J' = 7$ Hz, H-5), 2,42 (1H, td, $J = 9$ Hz, $J' = 3$ Hz, H-9), 2,30–2,10 (2H, m, H-8, H-6b), 2,29 (3H, s, ArOAc), 2,04–1,90 (15H, 5s, ROAc), 1,89 (1H, m, H-6a); $\text{rnm } ^{13}\text{C}$ voir Tableau 1.

Méthanolyse de 4.—Une solution de 100 mg de **4** dans 10 ml d'une solution 0,1 N de MeONa dans MeOH est maintenue sous agitation pendant 1 h à 25° puis neutralisée par addition de résine Amberlite IRC 50 H⁺ et filtrée. L'évaporation du solvant suivie d'une purification par chromatographie sur colonne de silice conduit au 10-hydroxyloganoside [**2**] (50 mg), identique à un échantillon authentique ($[\alpha]^{20}\text{D}$, uv, ir, sm, rnm , ccm).

(E)-10-(3,4-Dihydroxycinnamoyloxy)loganoside [**6**].—Non obtenu à l'état cristallisé: $[\alpha]^{20}\text{D} - 32^\circ$ (MeOH, $c = 0,5$); C₂₆H₃₂O₁₄ (smfab-hr C₂₆H₃₂O₁₄ Na, trouvé 591, 1642, calculé 591, 1690); uv λ max (MeOH) nm (log ϵ) 233 (4,26), 300 (4,01), 325 (4,09); ir KBr ν max cm⁻¹ 3450, 2900, 1695, 1630, 1510, 1450, 1280, 1160, 1080, 980, 775; sm (dic NH₃) m/z (%) [M + NH₄]⁺ 586 (32), [M + H]⁺ 569 (100); $\text{rnm } ^1\text{H}$ (270 MHz, CD₃OD, TMS) δ ppm 7,53 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-7'), 7,42 (1H, s, H-3), 7,04 (1H, d, $J = 2$ Hz, H-2'), 6,96 (1H, dd, $J = 8$ Hz, $J' = 2$ Hz, H-6'), 6,76 (1H, d, $J = 8$ Hz, H-5'), 6,27 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-8'), 5,21 (1H, d, $J = 17$ Hz, H-8'), 4,66 (1H, d, $J = 7$ Hz, H-1''), 4,39 (2H, m, H-10a, H-10b), 4,28 (1H, td, $J = 3$ Hz, $J' = 1$ Hz, H-7), 3,87 (1H, dd, $J = 11$ Hz, $J' = 1$ Hz, H-6''a), 3,69 (3H, s, COOMe), 3,64 (1H, dd, $J = 11$ Hz, $J' = 3$ Hz, H-6''b), 3,45–3,10 (5H, m, H-5, H-2'', H-3'', H-4'', H-5''), 2,32 (2H, m, H-6b, H-9), 2,16 (1H, m, H-8), 1,62 (1H, ddd, $J = 14$ Hz, $J' = 9$ Hz, $J'' = 4$ Hz, H-6a); $\text{rnm } ^{13}\text{C}$ voir Tableau 1.

Acétylation de 6.—L'acétylation de **6** (20 mg), selon le procédé décrit pour celle de **4**, conduit quantitativement au dérivé **7**.

(E)-Heptacétyl-10-(3,4-dihydroxycinnamoyloxy)loganoside [**7**].— $[\alpha]^{20}\text{D} - 20^\circ$ (CHCl₃, $c = 1$); sm (dic NH₃) m/z [M + NH₄]⁺ 880; $\text{rnm } ^1\text{H}$ (270 MHz, CDCl₃, TMS) δ ppm 7,62 (1H, d, $J = 17$ Hz, H-7'), 7,42 (1H, dd, $J = 9$ Hz, $J' = 1,5$ Hz, H-6'), 7,37 (1H, d, $J = 1,5$ Hz, H-2'), 7,34 (1H, s, H-3), 7,22 (1H, d, $J = 9$ Hz, H-5'), 6,36 (1H, d, $J = 17$ Hz, H-8'), 5,33 (1H, d, $J = 5$ Hz, $J' = 3$ Hz, H-7), 5,26 (1H, d, $J = 3$ Hz, H-1), 5,22 (1H, t, $J = 9$ Hz, H-3''), 5,10 (1H, t, $J = 9$ Hz, H-4''), 4,99 (1H, t, $J = 9$ Hz, H-2''), 4,84 (1H, d, $J = 9$ Hz, H-1''), 4,31 (2H, m, H-10a, H-10b), 4,27 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 4$ Hz, H-6''a), 4,11 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 2$ Hz, H-6''b), 3,74 (1H, ddd, $J = 9$ Hz, $J' = 4$ Hz, $J'' = 2$ Hz, H-5''), 3,71 (3H, s, COOMe), 3,10 (1H, td, $J = 9$ Hz, $J' = 7$ Hz, H-5), 2,45–2,10 (3H, m, H-9, H-8, H-6''b), 2,33 (3H, s, ArOAc), 2,31 (3H, s, ArOAc), 2,09–1,93 (15H, 5s, ROAc), 1,89 (1H, m, H-6'a); $\text{rnm } ^{13}\text{C}$ voir Tableau 1.

Méthanolyse de 6.—La méthanolyse de **6** (50 mg), selon le procédé décrit pour celle de **4**, conduit en 1 h à **2** (22 mg), identique à un échantillon authentique.

(E)-10-(4-Hydroxycinnamoyloxy)loganigénine [**8**].—Non obtenue à l'état cristallisé: $[\alpha]^{20}\text{D} + 10^\circ$ (MeOH, $c = 1$); uv λ max (MeOH) nm (log ϵ) 232 (4,31), 313 (4,34); ir KBr ν max cm⁻¹ 3400, 2950, 1685, 1630, 1600, 1515, 1440, 1275, 1200, 1170, 1110, 980, 835, 770; sm (dic NH₃) m/z (%) [M + NH₄]⁺ 408 (40), [M + H]⁺ 391 (20), 292 (30), 275 (100); sm (ie) m/z (%) [M]⁺ 390 (10), 362 (30), 344 (50), 312 (10), 288 (75), 261 (25), 243 (5), 226 (5), 147 (100), 119 (20); $\text{rnm } ^1\text{H}$ (270 MHz, CD₃OD, TMS) δ ppm 7,65 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-7'), 7,48 (1H, s, H-3), 7,45 (2H, d, $J = 8$ Hz, H-2', H-6'), 6,81 (2H, d, $J = 8$ Hz, H-3', H-5'), 6,36 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-8'), 4,87 (1H, d, $J = 7$ Hz, H-1), 4,44 (1H, dd, $J = 18$ Hz, $J' = 10$ Hz, H-10a), 4,31 (2H, m, H-10b, H-7), 3,73 (3H, s, COOMe), 3,19 (1H, td, $J = 9$ Hz, $J' = 7$ Hz, H-5), 2,37 (1H, ddd, $J = 13$ Hz, $J' = 7$ Hz, $J'' = 1$ Hz, H-6b), 2,26 (1H, m, H-9), 1,95 (1H, m, H-8), 1,53 (1H, ddd, $J = 13$ Hz, $J' = 9$ Hz, $J'' = 4$ Hz, H-6a).

Acétylation de 8.—L'acétylation de **8** (30 mg), selon le procédé décrit pour celle de **4**, conduit quantitativement au dérivé **10**.

(*E*)-Triacétyl-10-(4-hydroxycinnamoyloxy)loganigénine [**10**].— $[\alpha]^{20}_D + 5^\circ$ (CHCl₃, $c = 1$); sm (dic NH₃) m/z 534 [M + NH₄]⁺; rnm ¹H (270 MHz, CDCl₃, TMS) δ ppm 7,66 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-7'), 7,53 (2H, d, $J = 8$ Hz, H-2', H-6'), 7,39 (1H, s, H-3), 7,10 (2H, d, $J = 8$ Hz, H-3', H-5'), 6,35 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-8'), 6,11 (1H, d, $J = 3,5$ Hz, H-1), 5,36 (1H, m, H-7), 4,31 (2H, m, H-10a, H-10b), 3,73 (3H, s, COOMe), 3,18 (1H, td, $J = 9$ Hz, $J' = 7$ Hz, H-5), 2,40–1,90 (4H, m, H-6a, H-6b, H-8, H-9), 2,30 (3H, s, ArOAc), 2,11 et 2,03 (2 × 3H, 2s, ROAc).

Hydrolyse enzymatique de 4.—Une solution de 100 mg de **4** dans 10 ml d'H₂O est additionnée de 80 mg de β -glucosidase puis maintenue 24 h à 37°. Le milieu est extrait par 6 × 10 ml d'AcOEt et la solution organique est séchée sur Na₂SO₄ anhydre puis évaporée sous pression réduite. Le résidu obtenu est constituée de génine **8** pure (30 mg), identique au produit naturel ($[\alpha]^{20}_D$, uv, ir, sm, rnm, ccm).

(*E*)-10-(3,4-Dihydroxycinnamoyloxy)loganigénine [**9**].—Non obtenue à l'état cristallisé: $[\alpha]^{20}_D + 10^\circ$ (MeOH, $c = 1$); uv λ max (MeOH) nm (log ϵ) 232 (4,38), 300 (3,68), 328 (3,62); ir KBr ν max cm⁻¹ 3400, 2950, 1685, 1630, 1600, 1440, 1200, 1110, 980, 770; sm (dic NH₃) m/z [M + NH₄]⁺ 424, [M + H]⁺ 407; rnm ¹H (270 MHz, CD₃OD, TMS) δ ppm 7,54 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-7'), 7,45 (1H, s, H-3), 7,07 (1H, d, $J = 1,5$ Hz, H-2'), 6,97 (1H, dd, $J = 8$ Hz, $J' = 1,5$ Hz, H-6'), 6,80 (1H, d, $J = 8$ Hz, H-5'), 6,34 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-8'), 4,80 (1H, d, $J = 7$ Hz, H-1), 4,40 (1H, dd, $J = 18$ Hz, $J' = 9$ Hz, H-10a), 4,30 (2H, m, H-10b, H-7), 3,70 (3H, s, COOMe), 3,20 (1H, td, $J = 9$ Hz, $J' = 7$ Hz, H-5), 2,34 (1H, ddd, $J = 13$ Hz, $J' = 7$ Hz, $J'' = 1$ Hz, H-6b), 2,28 (1H, m, H-9), 1,96 (1H, m, H-8), 1,53 (1H, ddd, $J = 13$ Hz, $J' = 9$ Hz, $J'' = 4$ Hz, H-6a).

Acétylation de 9.—L'acétylation de **9** (10 mg), selon le procédé décrit pour celle de **4**, conduit quantitativement au dérivé **11**.

(*E*)-Tétracétyl-10-(3,4-dihydroxycinnamoyloxy)loganigénine [**11**].— $[\alpha]^{20}_D + 10^\circ$ (CHCl₃, $c = 0,5$); sm (dic NH₃) m/z [M + NH₄]⁺ 592; rnm ¹H (270 MHz, CDCl₃, TMS) δ ppm 7,64 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-7'), 7,45 (1H, dd, $J = 8$ Hz, $J' = 1,5$ Hz, H-6'), 7,42 (1H, s, H-3), 7,38 (1H, d, $J = 1,5$ Hz, H-2'), 7,24 (1H, d, $J = 8$ Hz, H-5'), 6,36 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-8'), 6,11 (1H, d, $J = 3,5$ Hz, H-1), 5,37 (1H, m, H-7), 4,32 (2H, m, H-10a, H-10b), 3,73 (3H, s, COOMe), 3,19 (1H, td, $J = 9$ Hz, $J' = 7$ Hz, H-5), 2,38 (2H, m, H-6b, H-9); 2,31 et 2,29 (2 × 3H, 2s, ArOAc), 2,14 et 2,06 (2 × 3H, 2s, ROAc), 2,10 (1H, m, H-8), 1,90 (1H, m, H-6a).

Hydrolyse enzymatique de 6.—L'hydrolyse enzymatique de **6** (50 mg), selon le procédé décrit pour celle de **4**, conduit à la génine **9** (12 mg), identique au produit naturel.

10-O- β -D-Glucoside de 10-hydroxyloganoside [**14**].—Non obtenu à l'état cristallisé: $[\alpha]^{20}_D - 32^\circ$ (MeOH, $c = 1$); uv λ max (MeOH) nm (log ϵ) 234 (3,95); ir KBr ν max cm⁻¹ 3400, 2920, 1690, 1630, 1160, 1060, 1035; sm (dic NH₃) m/z (%) [M + NH₄]⁺ 586 (100); rnm ¹H (270 MHz, CD₃OD, TMS) δ ppm 7,44 (1H, s, H-3), 5,27 (1H, d, $J = 5,5$ Hz, H-1), 4,70 (1H, d, $J = 8$ Hz, H-1'), 4,37 (1H, d, $J = 8$ Hz, H-1''), 4,36 (1H, td, $J = 4$ Hz, $J' = 1$ Hz, H-7), 4,07 (1H, dd, $J = 9$ Hz, $J' = 5$ Hz, H-10a), 3,95–3,65 (5H, m, H-10b, H-6'a, H-6'b, H-6'a), 3,73 (3H, s, COOMe), 3,50–3,20 (9H, m, H-5, H-2', H-3', H-4', H-5', H-2'', H-3'', H-4'', H-5''), 2,31 (2H, m, H-6b, H-9), 2,09 (1H, m, H-8), 1,65 (1H, ddd, $J = 14$ Hz, $J' = 9$ Hz, $J'' = 4$ Hz, H-6a); rnm ¹³C voir Tableau 1.

Acétylation de 14.—L'acétylation de **14** (20 mg), selon le procédé décrit pour celle de **4**, conduit quantitativement au dérivé **12**.

(*E*)-Nonacétyl-10-O- β -D-glucoside de 10-hydroxyloganoside [**12**].— $[\alpha]^{20}_D - 38^\circ$ (CHCl₃, $c = 1$); sm (dic NH₃) m/z (%) [M + NH₄]⁺ 964 (50), 331 (100); rnm ¹H (270 MHz, CDCl₃, TMS) δ ppm 7,23 (1H, s, H-3), 5,35 (1H, d, $J = 2,5$ Hz, H-1), 5,17 (1H, t, $J = 9$ Hz, H-3''), 5,13 (1H, t, $J = 9$ Hz, H-3'), 5,10 (1H, td, $J = 4$ Hz, $J' = 1$ Hz, H-7), 5,06 (1H, t, $J = 9$ Hz, H-4''), 5,01 (1H, t, $J = 9$ Hz, H-4'), 4,91 (2H, ddd, $J = 9$ Hz, $J' = 8$ Hz, H-2', H-2''), 4,76 (1H, d, $J = 8$ Hz, H-1'), 4,38 (1H, d, $J = 8$ Hz, H-1''), 4,32 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 4$ Hz, H-6'a), 4,25 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 4$ Hz, H-6'a), 4,15 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 2$ Hz, H-6'b), 4,08 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 2$ Hz, H-6'b), 3,92 (1H, dd, $J = 9$ Hz, $J' = 7$ Hz, H-10b), 3,74 (1H, ddd, $J = 9$ Hz, $J' = 4$ Hz, $J'' = 2$ Hz, H-5''), 3,64 (3H, s, COOMe), 3,61 (1H, ddd, $J = 9$ Hz, $J' = 4$ Hz, $J'' = 2$ Hz, H-5'), 3,52 (1H, dd, $J = 9$ Hz, $J' = 6$ Hz, H-10a), 2,97 (1H, td, $J = 9$ Hz, $J' = 7$ Hz, H-5), 2,38 (1H, m, H-9), 2,09 (2H, m, H-6b, H-8), 2,06–1,81 (9 × 3H, 9s, ROAc), 1,88 (1H, m, H-6a); rnm ¹³C voir Tableau 1.

Hydrolyse enzymatique de 14.—L'hydrolyse enzymatique de **14** (30 mg), selon le procédé décrit pour celle de **4** conduit à la 10-hydroxyloganigénine [**3**] (10 mg), identique à un échantillon authentique.

AMINATION DE LA (*E*)-10-(4-HYDROXYCINNAMOYLOXY)LOGANIGENINE [**8**].—Une solution de

8 (100 mg) dans MeOH (10 ml) à 20° est saturée de NH₃ gazeux puis traitée par HCl gazeux. Après 15 mm, le milieu réactionnel est évaporé sous pression réduite. Le résidu d'évaporation fournit successivement, après chromatographie sur colonne de silice, le (*E*)-4-hydroxycinnamate de méthyle (20 mg), la (*E*)-10-hydroxy-7-*O*-(4-hydroxycinnamoyl) tétrahydrocantaléine [**17**] (4 mg), la (*E*)-10-(4-hydroxycinnamoyloxy) tétrahydrocantaléine [**15**] (8 mg), la (*E*)-10-(4-hydroxycinnamoyloxy) cantaléine [**1**] (10 mg), la (*E*)-10-hydroxy-7-*O*-(4-hydroxycinnamoyl) cantaléine [**16**] (3 mg), la 10-hydroxy tétrahydrocantaléine [**19**] (13 mg), et la 10-hydroxy cantaléine [**18**] (14 mg). L'alcaloïde **1** est indentique ($[\alpha]^{20}_D$, uv, ir, sm, rmn, ccm) au composé antérieurement isolé de *C. billardieri* (6).

(*E*)-10-(4-Hydroxycinnamoyloxy) tétrahydrocantaléine [**15**].— $[\alpha]^{20}_D + 13^\circ$ (MeOH, $c = 0,2$); uv λ max (MeOH) nm 230, 288, 314; sm (ie) m/z (%) $[M]^+$ 373 (15), 342 (15), 226 (15), 209 (25), 147 (100), 120 (62), 91 (75); rmn ¹H (270 MHz, CD₃OD, TMS) δ ppm 7,59 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-7'), 7,51 (1H, s, H-3), 7,40 (2H, d, $J = 8$ Hz, H-2', H-6'), 6,78 (2H, d, $J = 8$ Hz, H-3', H-5'), 6,35 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-8'), 4,42 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 7$ Hz, H-10a), 4,27 (2H, m, H-10b, H-7), 3,63 (3H, s, COOMe), 3,27 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 7$ Hz, H-1a), 3,14 (1H, ddd, $J = 9$ Hz, $J' = 8$ Hz, $J'' = 7$ Hz, H-5), 2,79 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 9$ Hz, H-1b), 2,30 (1H, ddd, $J = 13$ Hz, $J' = 7$ Hz, $J'' = 1$ Hz, H-6b), 2,10–2,01 (2H, m, H-8, H-9), 1,45 (1H, ddd, $J = 13$ Hz, $J' = 9$ Hz, $J'' = 5$ Hz, H-6a).

(*E*)-10-Hydroxy-7-*O*-(4-hydroxycinnamoyl) cantaléine [**16**].— $[\alpha]^{20}_D - 55^\circ$ (MeOH, $c = 0,1$); uv λ max (MeOH) nm 235, 300, 312; sm (ie) m/z (%) $[M]^+$ 369 (12), 206 (35), 187 (35), 156 (100), 147 (95), 128 (90); rmn ¹H (270 MHz, CD₃OD, TMS) δ ppm 9,02 (1H, s, H-3), 8,80 (1H, s, H-1), 7,68 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-7'), 7,51 (2H, d, $J = 8$ Hz, H-2', H-6'), 6,84 (2H, d, $J = 8$ Hz, H-3', H-5'), 6,36 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-8'), 5,85 (1H, td, $J = 6$ Hz, $J' = 4$ Hz, H-7), 4,05 (2H, m, H-10a, H-10b), 3,98 (3H, s, COOMe), 3,75 (1H, m, H-6a), 3,68 (1H, td, $J = 7$ Hz, $J' = 6$ Hz, H-8), 3,61 (1H, m, H-6b).

(*E*)-10-Hydroxy-7-*O*-(4-hydroxycinnamoyl) tétrahydrocantaléine [**17**].— $[\alpha]^{20}_D + 10^\circ$ (MeOH, $c = 0,2$); uv λ max (MeOH) nm 285, 314; sm (ie) m/z (%) $[M]^+$ 373 (5), 342 (5), 209 (27), 147 (70), 120 (98), 91 (100); rmn ¹H (270 MHz, CD₃OD, TMS) δ ppm 7,59 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-7'), 7,46 (2H, d, $J = 8$ Hz, H-2', H-6'), 7,41 (1H, s, H-3), 6,81 (2H, d, $J = 8$ Hz, H-3', H-5'), 6,36 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-8'), 5,42 (1H, td, $J = 5$ Hz, $J' = 1$ Hz, H-7), 3,78 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 7$ Hz, H-10a), 3,67 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 7$ Hz, H-10b), 3,66 (3H, s, COOMe), 3,26 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 7$ Hz, H-1a), 3,12 (1H, ddd, $J = 9$ Hz, $J' = 8$ Hz, $J'' = 7$ Hz, H-5), 2,82 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 9$ Hz, H-1b), 2,38 (1H, ddd, $J = 13$ Hz, $J' = 7$ Hz, $J'' = 1$ Hz, H-6b), 2,14–2,08 (2H, m, H-8, H-9), 1,59 (1H, ddd, $J = 13$ Hz, $J' = 9$ Hz, $J'' = 5$ Hz, H-6a).

10-Hydroxycantaléine [**18**].— $[\alpha]^{20}_D - 54^\circ$ (MeOH, $c = 0,1$); uv λ max (MeOH) nm 275; sm (ie) m/z (%) $[M]^+$ 223 (30), 192 (10), 175 (100), 143 (25), 132 (25), 116 (25), 89 (10); rmn ¹H (270 MHz, CD₃OD, TMS) δ ppm 8,99 (1H, s, H-3), 8,74 (1H, s, H-1), 4,81 (1H, td, $J = 6$ Hz, $J' = 4$ Hz, H-7), 4,13 (1H, dd, $J = 11$ Hz, $J' = 6$ Hz, H-10a), 4,07 (1H, dd, $J = 11$ Hz, $J' = 7$ Hz, H-10b), 3,99 (3H, s, COOMe), 3,45 (2H, m, H-6a, H-6b), 3,42 (1H, m, H-8).

10-Hydroxy tétrahydrocantaléine [**19**].— $[\alpha]^{20}_D + 23^\circ$ (MeOH, $c = 0,1$); uv λ max (MeOH) nm 284; sm (ie) m/z (%) $[M]^+$ 227 (18), 209 (17), 196 (20), 164 (30), 150 (52), 138 (100), 94 (10); rmn ¹H (270 MHz, CD₃OD, TMS) δ ppm 7,54 (1H, s, H-3), 4,30 (1H, td, $J = 5$ Hz, $J' = 1$ Hz, H-7), 3,85 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 7$ Hz, H-10a), 3,71 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 7$ Hz, H-10b), 3,66 (3H, s, COOMe), 3,26 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 7$ Hz, H-1a), 3,13 (1H, ddd, $J = 9$ Hz, $J' = 8$ Hz, $J'' = 7$ Hz, H-5), 2,74 (1H, dd, $J = 12$ Hz, $J' = 9$ Hz, H-1b), 2,28 (1H, ddd, $J = 13$ Hz, $J' = 7$ Hz, $J'' = 1$ Hz, H-6b), 2,01 (1H, ddt, $J = 9$ Hz, $J' = 8$ Hz, $J'' = 7$ Hz, H-9), 1,92 (1H, qd, $J = 7$ Hz, $J' = 5$ Hz, H-8), 1,47 (1H, ddd, $J = 13$ Hz, $J' = 9$ Hz, $J'' = 5$ Hz, H-6a).

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Dr. S. Labarre, Laboratoire des Plantes Médicinales du CNRS, Nouméa, pour son aide lors de la récolte du matériel végétal, le Dr. O. Convert, Université Pierre et Marie Curie, Paris, pour l'enregistrement des spectres de rmn du ¹³C, le Dr. F. Hotellier, Département de Pharmacognosie, Université Paris V, pour l'enregistrement des spectres de masse, et le Dr. E. Seguin, Département de Pharmacognosie, Université Paris V, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. K. Schumann, dans: "Die natürlichen Pflanzenfamilien." Ed. par A. Engler et K. Prantl, W. Engelmann, Leipzig, 1891, Vol. IV/4, pp. 136–138.
2. C.E.B. Bremekamp, *Acta Bot. Neerl.*, **15**, 1 (1966).
3. M.H. Baillon, "Dictionnaire de Botanique," Hachette, Paris, 1886, Vol. 2, p. 120.
4. A.V. Däniker, *Mitt. Bot. Mus. Univ. Zürich*, **142**, 459 (1933).
5. A. Guillaumin, *Mem. Mus. Natl. Hist. Nat., Ser. B., Bot.*, **1**, 117 (1957).

6. J.L. Lopez, J. Pusset, et A. San Feliciano, *J. Nat. Prod.*, **51**, 829 (1988).
7. A.-L. Skaltsounis, "Alcaloïdes et iridoïdes de *Scaevola racemigera* Däniker," Thèse ès Sciences Pharmaceutiques, Université de Paris V, 1987.
8. H. Inouye, Y. Takeda, H. Nishimura, A. Kanomi, T. Okuda, et C. Puff, *Phytochemistry*, **27**, 2591 (1988).
9. E. Kayode Adesogan, *Phytochemistry*, **18**, 175 (1979).
10. J.L. Pusset et J. Poisson, *Tetrahedron Lett.*, 1173 (1969).
11. M.N. Galbraith et D.H.S. Horn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 113 (1972).
12. M. Takasugi, M. Anetai, N. Katsui, et T. Masamune, *Chem. Lett.*, 245 (1973).
13. T. Iida, Y. Noro, et K. Ito, *Phytochemistry*, **22**, 211 (1983).
14. J. Rabaté et J. Dussy, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **20**, 459 (1938).
15. J.B. Harborne, *Experientia*, **19**, 7 (1963).
16. L.H. Briggs, B.F. Cain, et P.W. Le Quesne, *Tetrahedron Lett.*, 69 (1963).
17. H. Inouye, M. Okigawa, et N. Shimokawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **17**, 1949 (1969).
18. I. Calis, M.F. Lahloub, et O. Sticher, *Helv. Chim. Acta*, **67**, 160 (1984).
19. L.F. Fietze, *Angew. Chem.*, **85**, 763 (1973).
20. L.F. Fietze, *Chem. Ber.*, **107**, 2499 (1974).
21. K. Inoue, Y. Takeda, T. Tanahashi, et H. Inouye, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 970 (1981).
22. S. Uesato, M. Ueda, H. Inouye, H. Kuwajima, M. Yatsuzuka, et K. Takaishi, *Phytochemistry*, **23**, 2535 (1984).
23. T. Sévenet, B.C. Das, J. Parello, et P. Potier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3120 (1970).
24. A.-L. Skaltsounis, S. Michel, F. Tillequin, M. Koch, J. Pusset, et G. Chauvière, *Helv. Chim. Acta*, **68**, 1679 (1985).

Received 13 September 1990